

<p>2001-192419/20 A97 B07 D25 (D21) HENK 1999.07.07 HENKEL KGAA *DE 19931399-A1 1999.07.07 1999-1031399(+1999DE-1031399) (2001.01.11) C11D 17/00, A61K 9/48, C11D 1/825 Capsule for controlled release of active agent at specific time, e.g. during washing machine r dishwasher cycle, comprising capsule with release hole, c ntaining active agent, capsule destroying agent and gas C2001-057883 Addnl. Data: GASSENMEIER T, MILLHOFF J, HAERER J, NITSCH C</p>	<p>A(12-W5) B(4-C3C, 12-M10, 12-M11C) D(8-B10, 11-A3A1, 11-B, 11-D1A, 11-D2) .2</p> <p>particularly fatty alcohol polyethylene glycol ethers, fatty alcohol polyethylene glycol/polypropylene glycol ethers, mixed ethers and/or hydroxyalkyl polyethylene glycol ethers), textile treating agents (soft rinses), enzymes, bleaching agents, bleaching catalysts, bleach activators and/or optical brighteners; or (ii) for administration of cosmetic or pharmaceutical active agents.</p>
<p>NOVELTY A capsule for controlled release of active agents (I) contains (in addition to (I)), a material (II) which can destroy the capsule wall by reaction with the wall and/or with other agents and a gas (III) which does not react with the capsule contents under storage conditions; and includes a hole in the capsule wall such that the contents can escape.</p> <p>USE Use of the capsules is claimed: (i) with compositions for use in mechanical cleaning of textiles (i.e. in washing machines) or hard surfaces (especially in dishwashers), specifically where (I) is selected from clear rinse surfactants (especially nonionic surfactants,</p>	<p>ADVANTAGE Controlled release of (I) can be provided at a desired point in time (e.g. at a predetermined time during a washing cycle).</p> <p>EXAMPLE The lower part of a size 000 gelatin capsule (volume 1.37 ml) was filled with 0.7 g of a mixture of 70% Polytergent SLF-18 B 45 (RTM; ethylene oxide-propylene glycol block copolymer of softening point 25-45°C), 15% polyethylene glycol (molecular weight 1550) and 15% of mixture of equal weights of soda and citric anhydride. The top and bottom parts of the capsule were firmly adhered together and the capsule was coated with a 0.2-0.3 mm thick layer of Eudragit E</p>

|DE 19931399-A+

(RTM; basic polyacrylate). A 0.5 mm diameter hole was formed in the lower part of the capsule using a needle. The capsule was placed in water at 20°C, then heated to 65°C, kept at this temperature for 10 minutes, placed in water at 35°C for 5 minutes and again heated to 65°C; this treatment simulated the temperature-time profile of a universal program at 65°C for a dishwasher. The capsule weight was 0.95 g initially, 0.80 g after the first heating stage at 65°C and 0.4 g after the stage at 35°C; the capsule no longer existed after the final heating to 65°C.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Components: The capsule wall is of an acid-soluble, alkali-soluble or water-soluble polymer or a polymer which softens at high temperature. The hole in the capsule wall has a size of up to 1 mm. (II) consist of crystalline acids and/or bases which react with water to form a gas; or of water-swellable materials. The gas is air, nitrogen, oxygen or carbon dioxide.

(21pp2400DwgNo.0/0)

|DE 19931399-A

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04255 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/02, 3/20, 3/22, 3/10, 3/386, A61K 9/00

(DE). HÄRER, Jürgen; Leinenweberweg 20, D-40593
Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Strasse
185, D-40591 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05996

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CN, CZ, HU,
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA,
ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juni 2000 (28.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 31 399.7 7. Juli 1999 (07.07.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse
67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: GASSENMEIER, Thomas, Otto;
Mannheimer Weg 16, D-40229 Düsseldorf (DE). MILL-
HOFF, Jürgen; Schützenstrasse 62, D-40211 Düsseldorf

(54) Title: CAPSULE FOR THE CONTROLLED RELEASE OF ACTIVE SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: KAPSEL FÜR DIE KONTROLLIERTE FREISETZUNG VON AKTIVSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a capsule with a controlled release system that releases an active substance at a desired point in time and that is used in machine washing and cleaning processes and releases the active substance at a desired point of the washing process. The wall of the capsule is provided with an opening for releasing the compounds that are contained in the capsule. The inventive capsule contains (A) a substance that is suitable to destroy the wall of the capsule by reacting with the material of the capsule and/or by reacting with another substance. (B) a gas that does not react with the ingredients contained in the capsule under storage conditions. (C) an active substance.

(57) Zusammenfassung: Kapseln mit kontrolliertem Freigabesystem, das eine Aktivsubstanz zu einem erwünschten Zeitpunkt freigibt und die in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren eingesetzt werden kann und den Aktivstoff zu einem vorherbestimmten Zeitpunkt des Waschverfahrens freisetzt, weisen in der Kapselwandung eine Öffnung zum Austritt der darin enthaltenen Komponenten auf und enthalten (A) eine Substanz, die geeignet ist, durch Reaktion mit dem Kapselmateriale und/oder mit einer weiteren Substanz, die Kapselwand zu zerstören, (B) ein Gas, das unter Lagerbedingungen nicht mit den in der Kapsel enthaltenen Inhaltsstoffen reagiert, (C) Aktivsubstanz.

WO 01/04255 A1

Kapsel für die kontrollierte Freisetzung von Aktivstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kapsel für die kontrollierte Freisetzung von Aktivstoffen, insbesondere betrifft sie die Verwendung dieser Kapsel in Wasch- und Reinigungsmitteln, Tensidzusammensetzungen und in pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen.

Kapseln für die kontrollierte Freisetzung von Aktivstoffen sind aus einer Vielzahl von Anwendungen bekannt. Im pharmazeutischen Bereich gibt es Systeme mit sogenannter verzögerter Freisetzung, d.h. nach einem vorbestimmten Zeitraum nach der oralen Aufnahme werden die Wirkstoffe freigesetzt. Bei der sogenannten kontrollierten Freisetzung erfolgt die Dosierung der Freisetzung der Wirkstoffe in einem vorbestimmten Organ. Ein allgemein gebräuchliches System ist die Freisetzung der Wirkstoffe im Darm, worin die Kapseln aus einem magensaftresistenten aber im Darm löslichen Material bestehen. Die Kapseln lösen sich im Darm auf und der Wirkstoff wird dort freigesetzt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für den Einsatz von verkapselten Wirkstoffen sind die Wasch- und Reinigungsmittel. Fertige Mittel enthalten vielfach empfindliche Substanzen, die unter Lagerbedingungen von anderen Komponenten zerstört werden können. Diese Substanzen können in verkapselter Form in die Mittel eingearbeitet werden. Die verkapselten Materialien sind in der Regel von einer wasserlöslichen Hülle umgeben, die vom Waschwasser aufgelöst wird, wobei die Freisetzung dann erfolgt.

Der Auflösenvorgang setzt in den bekannten Kapseln sofort ein, so daß die Geschwindigkeit der Freisetzung der Wirkstoffe von der Lösegeschwindigkeit des Kapselmaterials abhängig ist.

Sollen die Komponenten nur in einem bestimmten Teil des Waschverfahrens, d.h. einem bestimmten Waschgang, zugesetzt werden, so werden diese Komponenten üblicherweise über entsprechende Vorrichtungen dosiert, die in den Waschmaschinen angeordnet sind. Haushaltswaschmaschinen enthalten beispielsweise Vorratsbehälter für die Vorwäsche, die Hauptwäsche und den Spülgang. Eine Geschirrspülmaschine enthält Vorratsbehälter für das Reinigungsmittel und einen weiteren für das Klarspülmittel.

Kapseln, die wie im pharmazeutischen Bereich die unterschiedlichen pH-Umgebungen im Körper ausnutzen können, gibt es auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel kaum. In der Regel liegen in den einzelnen Waschgängen sehr ähnliche pH-Niveaus vor. Auch zeigen diese ähnliche Temperaturschwankungen in den Aufheiz- und Abkühlphasen. Aus dem Stand der Technik ist kein System bekannt, das eine kontrollierte Freigabe der Aktivsubstanz in einem späteren Wasch- oder Spülgang ermöglicht.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Kapsel mit kontrolliertem Freigabesystem zur Verfügung zu stellen, das eine Aktivsubstanz zu einem erwünschten Zeitpunkt, d.h. an einem vorbestimmten Ort, nach der Zufuhr freigibt. Der Erfindung lag insbesondere die Aufgabe zugrunde, eine Kapsel zur Verfügung zu stellen, die in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren eingesetzt werden kann und die den Aktivstoff zu einem vorherbestimmten Zeitpunkt des Waschverfahrens freisetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine Kapsel für die kontrollierte Freisetzung von Aktivsubstanz, enthaltend

- (A) eine Substanz, die geeignet ist, durch chemische Reaktion mit dem Kapselmaterial und/oder mit einer weiteren Substanz die Kapselwand zu zerstören,
- (B) ein Gas, das unter Lagerbedingungen nicht mit den weiteren in der Kapsel enthaltenen Komponenten reagiert, und
- (C) Aktivsubstanz,

wobei der Kapselmantel eine Öffnung zum Austritt einer der darin enthaltenen Bestandteile aufweist.

Die erfindungsgemäße Kapsel eignet sich für eine Vielzahl von Anwendungen im pharmazeutischen und kosmetischen Bereich und auch für den Einsatz in maschinellen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Mitteln für die Textilwäsche und für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

Der Begriff „Kapsel“ ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht auf Behältnisse beschränkt, die die Form der aus der Pharmazie bekannten Kapseln aufweisen. Vielmehr steht der Begriff „Kapsel“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung für Behältnisse, deren Wandungen stabil genug sind, um der Volumenexpansion und nachfolgenden Kontraktion soweit standzuhalten, daß ein Übertritt des äußeren Mediums in das Behälterinnere erfolgen kann. Neben den aus der Pharmazie bekannten zylindrischen Kapseln mit halbkugelförmigen Enden sind selbstverständlich auch andere Geometrien erfindungsgemäß realisierbar, insbesondere beispielsweise Schlauchbeutel aus Hartfolien, kugel-, würfel- oder teraederförmige Verpackungen usw..

Durch geeignete Kombination der Materialien von Kapselwand und Inhaltsstoffen lassen sich maßgeschneiderte erfindungsgemäße Kapseln herstellen. Hierbei können die Aktivsubstanz und das Kapselmaterial beispielsweise auch so gewählt werden, daß die Aktivsubstanz das Material der Kapsel zerstört. In diesem Spezialfall wären Substanz A und Substanz C identisch.

Für die Freisetzung der Aktivsubstanz aus der Kapsel ist es nicht erforderlich, daß die gesamte Kapselwand zerstört wird. Es genügt für ein Austreten des Inhalts aus der Kapsel vielmehr, daß die Substanz A Teile der Kapselwand zerstört, wodurch die Substanz C (die mit A identisch sein kann) aus der Kapsel austreten kann.

Die im Kapselmantel erfindungsgemäß vorliegende Öffnung, die den nachstehend beschriebenen Freisetzungsmechanismus bewirkt, kann anfänglich verschlossen sein. Es ist dann lediglich erforderlich, daß sich der die Öffnung verschließende Teil unter den Umgebungsbedingungen der Anwendung auflöst oder die Öffnung auf andere Weise freigibt, damit die Wirkung eintreten kann.

Der Freisetzungsmechanismus der erfindungsgemäßen Kapsel ist im Wesentlichen temperaturabhängig und macht sich die Volumenexpansion von Gasen bei ansteigender Temperatur zunutze. Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Kapsel zum Einsatz in wässrigem Milieu, das im Laufe der Anwendung erhitzt und anschließend wieder abgekühlt wird. Wird die erfindungsgemäße Kapsel einer wässrigen Umgebung bei Raumtemperatur zugesetzt, welche anschließend erwärmt wird, so dehnt sich das Gasvolumen in der Kapsel aus und über die Öffnung in der Kapselwandung tritt eine geringe Menge der darin enthaltenen Komponenten A, B und/oder C aus. Kühlt sich das System nach Abschluß des Aufwärmvorgangs wieder ab, beziehungsweise wird der Außenumgebung der Kapsel kaltes Wasser zugeführt, so kommt es zu einer Volumenkontraktion des Gases. Gleichzeitig mit der Volumenkontraktion wird über die Öffnung in der Kapselwandung Substanz von außen, im wässrigen Milieu Wasser, aufgenommen. Das eintretende Wasser löst die Komponente A auf beziehungsweise reagiert damit, wodurch sich innerhalb der Kapsel ein Medium entwickelt, welches zur Zerstörung bzw. Auflösung der Kapselwandung führt. Gleichzeitig oder nach Zerstörung der Kapselwand wird die Aktivsubstanz C freigesetzt.

Die Form der Kapsel kann beliebig sein, es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Kapsel leicht länglich ausgebildet ist. In einer länglich ausgebildeten Form sammeln sich die festen Inhaltsstoffe im unteren Teil und befinden sich dann bei Einsatz in wässrigem Milieu unterhalb des Wasserspiegels. In einer derartigen Ausführungsform sollte auch die Öffnung in der Kapselwandung unterhalb des Wasserspiegels sein.

Die Wandung der erfindungsgemäßen Kapsel sollte so beschaffen sein, daß sie zunächst gegenüber dem äußeren Medium, in das die Kapsel bei der Anwendung eingebracht wird (beispielsweise Wasser), als auch gegen die in der Kapsel enthaltenen Komponenten A, B und C inert und unlöslich ist, aber bei hohen und/oder niedrigen pH-Werten löslich und durch mechanische Kräfte wie Rühren, Druck oder Abrieb zumindest teilweise zerstört werden kann. Beispiele für geeignete Materialien sind Polymere, die im alkalischen oder sauren Bereich löslich beziehungsweise dispergierbar sind. Beispiele für geeignete Polymere sind modifizierte Polysaccharide wie Carrageenan, Guar, Pektin, Xantan, teilweise hydrolysierte Cellulose, Celluloseacetat, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylcellulose, Methylcellulose und dergleichen. Ferner können Proteine und modifizierte

Proteine, wie Gelatine genannt werden. Weitere geeignete Polymere sind Acrylate und Acrylatpolymere. Diese Materialien werden weiter unten beschrieben.

Zur Erfüllung der o.g. Anforderungen an die Kapselwandung kann es erforderlich sein, daß Kombinationen verschiedener Wandmaterialien oder auch ein mehrschichtiger Aufbau der Wandung aus verschiedenen Wandmaterialien eingesetzt werden.

Die Kapselwandung weist eine Öffnung zum Austritt von in der Kapsel enthaltenen Bestandteilen auf. Diese Öffnung sollte eine solche Größe haben, daß bei der Volumenexpansion zumindest einer der in der Kapsel enthaltenen Bestandteile austreten kann, um ein Platzen der Kapsel infolge des sich bildenden Überdrucks zu vermeiden. Bevorzugt ist die Größe dieser Öffnung unter 1 mm, insbesondere unter 0,5 mm. Die Komponente A wird so ausgewählt, daß es nach dem Eintreten von Außenmedium in die Kapsel zu einer Auflösung bzw. Zerstörung der Kapselwand kommt, beispielsweise durch Ausbildung einer wäßrigen Lösung mit einem für die Kapselwandung aggressivem pH-Wert oder dadurch, daß die Komponente A mit Wasser unter Bildung eines Gases reagiert, wodurch sich ein Überdruck in der Kapsel bildet, der schließlich zu deren Zerstörung und Freisetzung der Aktivsubstanz führt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist die Komponente A eine feste Säure und ein Material der Kapselwandung ein säurelösliches Polymer. Als feste beziehungsweise kristalline Säuren werden vorzugsweise solche eingesetzt, die bei den Prozeßtemperaturen kein Kristallwasser abgeben, z. B. Amidosulfonsäure, Citronensäure und Na_2KHSO_4 . Als Acidifizierungsmittel sind beispielsweise auch Borsäure sowie weitere Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist

Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

In einer weiteren Ausgestaltung ist die Komponente A eine unter Reaktion mit Wasser alkalisch reagierende Substanz und das Material der Kapselwandung ein im alkalischen lösliches Polymer. Beispiele für feste Substanzen, die in wässriger Lösung alkalisch reagieren sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Silikate, wobei Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe bevorzugt sind. Im Sinne dieser Erfindung sind unter den Alkalimetallsalzen die Kalium- und insbesondere die Natriumsalze bevorzugt, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat.

In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung erfolgt die Freisetzung, wie bereits oben erwähnt, durch Gasbildung im Inneren der Kapsel und anschließende Zerstörung infolge des Überdrucks. In dieser Ausführungsform ist die Komponente A eine Substanz oder ein Gemisch von Substanzen, die mit dem eindringenden Wasser unter Gasbildung reagiert. Mögliche Substanzen sind z.B. eine Kombination aus Carbonaten, wie Alkalicarbonaten und -hydrogencarbonaten, und einer festen Säure, z.B. Citronensäure, Bernsteinsäure, oder eines oder mehrerer der vorstehend genannten Acidifizierungsmittel oder Kobaltaminkomplexe in Kombination mit Resorcin, wobei als Beispiel für einen geeigneten Kobaltaminkomplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ genannt werden kann.

Ein dritter möglicher Freisetzungsmechanismus für die Aktivsubstanz C ist der Einsatz von Quellmitteln als Komponente A. Als geeignete Quellmittel können Cellulose und Cellulosederivate genannt werden, die beim Eindringen von Wasser in die Kapsel aufquellen und zur Zerstörung und damit zur Freisetzung der Aktivsubstanz führen. Quellmittel, die auch aufgrund ihrer Wirkung auch als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Kapsel platzen und in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Quellmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. mo-

difizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Caseinderivate.

Als bevorzugte Quellmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Quellmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Quellmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Quellmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Quellmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form in die Kapsel inkorporiert, sondern vor dem Einfüllen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μ m.

Als weiteres Quellmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amor-

phen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Ein weiterer möglicher Freisetzungsmechanismus für die Aktivsubstanz C ist der Einsatz von Enzymen als Komponente A. Diese können beispielsweise beschichtet sein, wobei die Beschichtung sich nach geringem Wasserzutritt in das Kapselinnere auflöst, wonach die Enzyme das Kapselmaterial abbauen und damit die Aktivsubstanz C freisetzen. Als geeignete Enzyme können in Abhängigkeit vom Kapselmaterial alle gängigen Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Cellulasen usw. eingesetzt werden, die zusätzlich auch eine Funktion im Wasch- oder Reinigungsgang besitzen können. Diese Enzyme werden weiter unten ausführlich beschrieben.

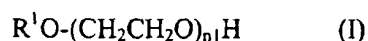
Als Aktivsubstanz C können beliebige Substanzen eingesetzt werden, für die eine kontrollierte Freisetzung erwünscht ist. Auf dem Gebiet der Pharmazeutika kommen beliebige Wirkstoffe in Frage.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln werden insbesondere solche Substanzen in Kapselform eingearbeitet, die unter normalen Bedingungen nicht stabil sind und/oder die in einer späteren Stufe des Waschprozesses eingesetzt werden sollen. Beispiele für Aktivsubstanzen, die in Wasch- und Reinigungsmitteln in Form von Kapseln eingearbeitet werden sind z.B. Klarspültenside, Textilbehandlungsmittel (Weichspüler), Enzyme, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren usw..

Die voranstehend genannten Klarspültenside, die insbesondere bei der maschinellen Reinigung von Geschirr eingesetzt werden und die Textilbehandlungsmittel, wie Weichspülkomponenten, die bei der Textilwäsche Anwendung finden, sind Komponenten, die in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren erst in einer Verfahrensstufe nach dem ei-

gentlichen Waschvorgang zugesetzt werden. Als Klarspültenside sind alle nichtionischen Tenside, insbesondere jedoch Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether, Mischether und/oder Hydroxyalkylpolyethylenglycolether, geeignet.

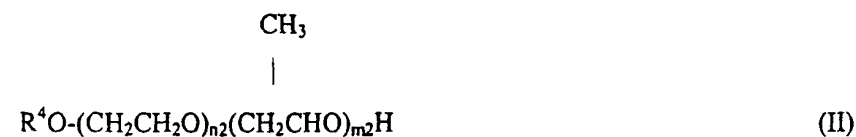
Beispiele für Fettalkoholpolyethylenglycolether sind solche mit der Formel (I)



in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 5 steht.

Die genannten Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid an technischen $C_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-2 bzw. LS-4, Fa. Henkel KGaA) oder Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid an $C_{14/15}$ -Oxoalkohole (Dobanol® 45-4, Fa. Shell). Die Produkte können eine konventionelle oder auch eingeeengte Homolgenverteilung aufweisen.

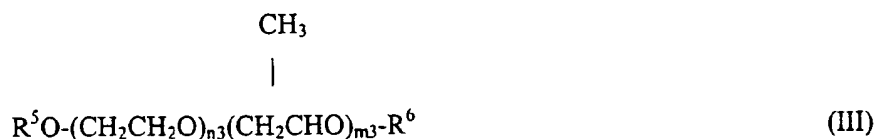
Unter Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolthern sind nichtionische Tenside der Formel (II) zu verstehen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 5 und m für Zahlen von 1 bis 4 steht.

Auch diese Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Ein typisches Beispiel ist ein Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol®LS-54, Fa. Henkel KGaA).

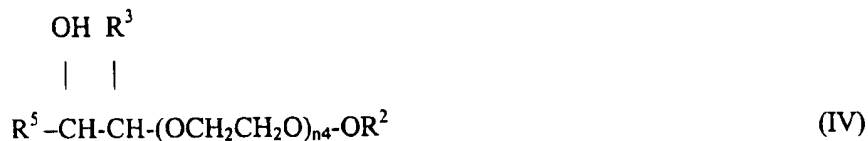
Unter Mischethern sind endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether mit der Formel (III) zu verstehen



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n₃ für Zahlen von 1 bis 10, m₂ für 0 oder Zahlen von 1 bis 4 und R⁴ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht.

Typische Beispiele sind Mischether der Formel (III), in der R³ für einen technischen C_{12/14}-Kokosalkylrest, n₃ für 5 bzw. 10, m₃ für 0 und R⁴ für eine Butylgruppe steht (Dehypon®LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Unter Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



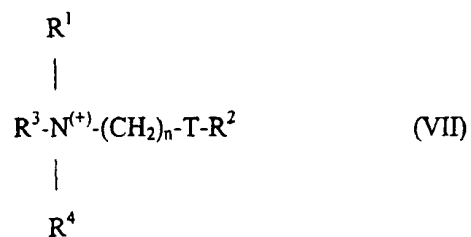
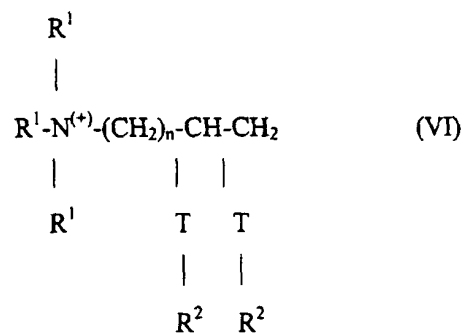
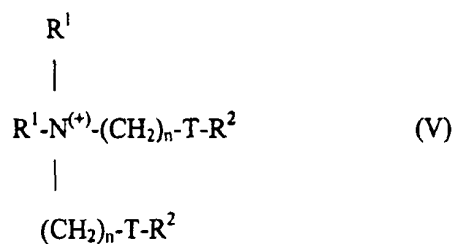
in der R⁵ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,
 R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,
 R⁷ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n₄ für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R⁵ und R⁷ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt.

Beispiele für Textilbehandlungsmittel sind insbesondere kationische Tenside. Als Kation-tenside kommen dabei alle üblichen oberflächenaktiven Stoffe in Betracht, wobei Kation-tenside mit textilweichmachender Wirkung deutlich bevorzugt sind.

Solche kationischen Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung werden mit besonderem Vorzug aus solchen ausgewählt, die durch eine oder mehrere der Formeln V, VI oder VII beschrieben werden können:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Enzyme können in Form flüssiger oder fester Enzymzubereitungen in die Kapseln inkorporiert werden. Als Enzyme kommen dabei insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene

Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

In Kapseln, welche in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen, werden naturgemäß andere Enzyme eingesetzt, um den unterschiedlichen behandelten Substraten und Verschmutzungen Rechnung zu tragen. Hier kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Üblicherweise werden die Enzyme in einer granulierten und verkapselten Form hergestellt und dem Wasch- und Reinigungsmittel in dieser Form zugegeben. In wasserhaltigen flüssigen Reinigungsmitteln würden sich diese granulierten und verkapselten Enzyme auflösen weshalb in der Regel hier der Einsatz flüssiger Enzymkonzentrate bevorzugt ist. Solche Flüssigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor.

Der Einsatz von Flüssigenzymprodukten ist in den erfindungsgemäßen Kapseln ebenfalls möglich.

Bevorzugte Flüssigproteasen sind z.B. Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, und Everlase® der Fa. Novo Nordisk, Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L der Fa. Genencor International, und BLAP® L der Fa. Biozym Ges.m.b.H.

Bevorzugte Amylasen sind Termamyl® L, Duramyl® L, und BAN® der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl® WL und Purafect® HPAm L der Fa. Genencor International.

Bevorzugte Lipasen sind Lipolase® L, Lipolase® ultra L und Lipoprime® L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax® L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z.B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Kapseln sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Flüssig-Amylase-Zubereitungen und/oder eine oder mehrere Flüssig-Protease-Zubereitungen enthalten.

Auch Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel und Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren eignen sich als Inhaltsstoff für die erfindungsgemäßen Kapseln. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Kapseln für den Einsatz in Reinigungsmitteln können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und

ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Kapseln, die in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden, können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Kapseln sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHd, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED),

acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in Kapseln für maschinelle Geschirrspülmittel üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Kapseln eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%

bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Kapseln können beim Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält die Kapsel Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, das die Kapseln enthält.

Um den ästhetischen Eindruck der Kapseln oder der Mittel, die die Kapseln enthalten, zu verbessern, können die Kapseln ganz oder teilweise mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden oder Farbstoffe enthalten. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Textilfasern oder Geschirrtteilen, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in erfindungsgemäßen Kapseln für die Textilwäsche oder zur Inkorporation in Textilwaschmittel sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid[®] Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan[®] Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol[®]-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Kapseln können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingrouppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in *G. Jakobi, A.Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100*, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-

disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Kapseln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Auch der Aspekt der langanhaltenden Beduftung von Textilien oder der verzögerten Duftfreisetzung, die den unangenehmen „Alkaligeruch“ beim Öffnen von Geschirrspülmaschinen überdeckt, ist hier von Bedeutung. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Kapseln bzw. der Mittel, die die Kapseln enthalten, an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Kapseln bzw. Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Zusätzlich können die Kapseln auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Kapseln enthalten sein können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäu-

ren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Kapseln synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolethern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Kapseln antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien oder Substraten zu verhindern, können die Kapseln Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Kapseln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Kapseln, die der Wäschebehandlung dienen, beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Kapseln für Textilwaschmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurede-

ivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Nickel-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Selbstverständlich können auch weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, wie beispielsweise Builder, Cobuilder, weitere Tenside, insbesondere Aniontenside, usw. in die erfindungsgemäßen kapseln inkorporiert werden. Auch die Inkorporation jedweder pharmazeutischer oder kosmetischer Wirkstoffe ist problemlos möglich, so daß auf den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kapseln die Vorteile der kontrollierten Freisetzung genutzt werden können.

Als Komponente B kann ein beliebiges Gas verwendet werden, das mit den weiteren in der Kapsel vorliegenden Komponenten verträglich ist. Beispiele sind Luft, N₂, O₂, Edelgase und Edelgasgemische, und CO₂.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kapsel kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin, daß bereits vorgefertigte Kapselteile aus den oben genannten Materialien mit den Komponenten A und C gefüllt und die Kapselteile dann zusammengesteckt werden. Vorgefertigte Kapselteile sind als sogenannte Steckkapseln im Handel erhältlich. Durch die eingefüllte Menge der Komponenten A und C wird die Menge der Gaskomponente B bestimmt. Erfolgt das Befüllen der Kapselteile an Luft, so ist die Gaskomponente Luft. Für den Fall, daß als Gaskomponente eine andere als Luft eingesetzt werden soll, so erfolgt das Befüllen in der Regel unter entsprechender Gasatmosphäre.

Nach Verschließen der Kapsel wird die Kapsel mit der Öffnung versehen, dies erfolgt üblicherweise durch einen spitzen Gegenstand mit entsprechendem Durchmesser. Alternativ können auch bereits vorperforierte Kapselhüllen eingesetzt werden.

Eine weitere Herstellungsweise besteht in der Herstellung von Weichkapseln. Dies geschieht großtechnisch im sogenannten „Scherer“-Verfahren. Hierbei werden zwei Bänder aus den Kapselwandmaterialien (z.B. Gelatinebänder) in gegenläufigen Formwalzen vereinigt, wobei die Kapselformung und -befüllung gleichzeitig verläuft. Das Anbringen der

Kapselöffnung kann dabei während der Kapselformung/-befüllung erfolgen, oder auch in einem nachgeschalteten Verfahrensschritt.

Wie oben erwähnt, kann es zur Erlangung der genannten Eigenschaften der Kapselwandung sinnvoll oder erforderlich sein, auf die Kapseln eine oder mehrere Schichten weiterer Wandmaterialien aufzutragen. Dies kann beispielsweise durch Tauchverfahren, Filmcoating oder im Fließbettverfahren erfolgen.

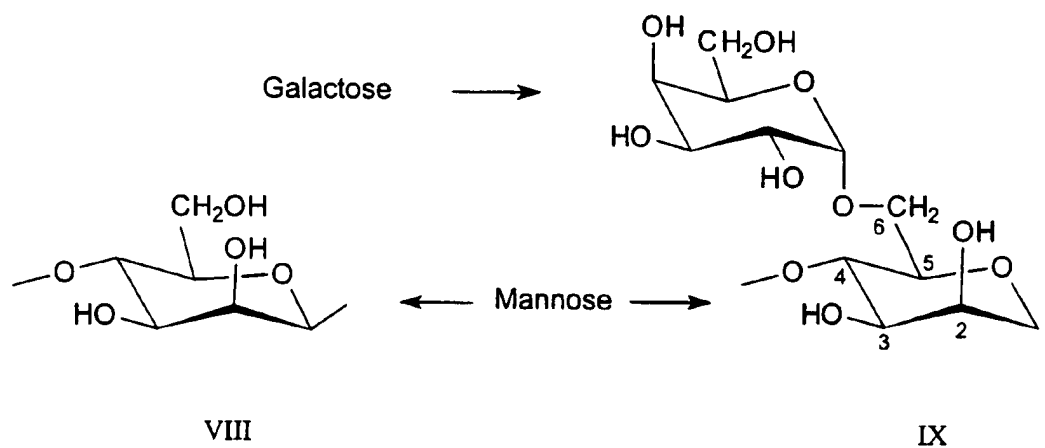
Auch erfindungsgemäße Mikrokapseln lassen sich herstellen, die den Freisetzungsmechanismus ermöglichen. Hierbei kann auf die gängigen Herstellungsverfahren zurückgegriffen werden, denen sich die Anbringung eines oder mehrerer Mikrolöcher anschließt.

Als Kapselmaterialien bieten sich wie bereits erwähnt, insbesondere Polymere an. Die weiter oben erwähnten Materialien wie Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihre Derivate sowie Gelatine, werden nachstehend beschrieben.

Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carrageen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100000–800000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbbildende *f*-Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- α -L-galaktose). Die nicht gelierende *l*-Fraktion ist aus 1,3-glycosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute *i*-Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α , β , γ , μ , ν , ξ , π , ω , χ . Auch die Art vorhandener Kationen (K, NH_4 , Na, Mg, Ca) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageenane. Halbsynthetische

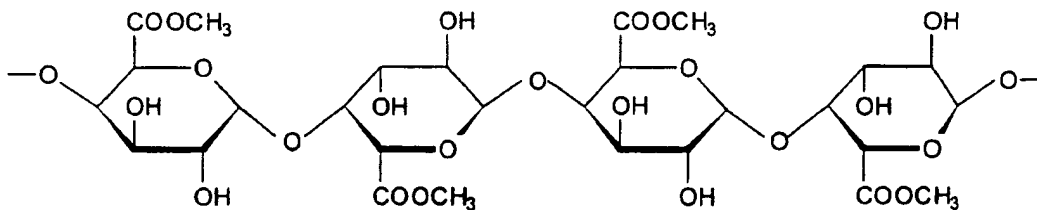
Produkte, die nur eine Ionen-Sorte enthalten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Kapselmaterialien einsetzbar sind, werden auch Carrag(h)eenate genannt.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Kapselmaterial einsetzbare Guar, auch Guar-Mehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der ursprünglich im indischen und pakistanischen Raum endemischen, inzwischen auch in anderen Ländern, z.B. im Süden der USA, kultivierten, zur Familie der Leguminosen gehörenden Guarbohne (*Cyamopsis tetragonolobus*) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guaran (Guar-Gummi, *Cyamopsis*-Gummi); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guaran selbst ist ein Polygalactomannan, d.h. ein Polysaccharid, dessen lineare Kette aus nichtsubstituierten (siehe Formel VIII) und in der C6-Position mit einem Galactose-Rest substituierten (siehe Formel IX) Mannose-Einheiten in β -D-(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung aufgebaut ist.



Das Verhältnis von VIII:IX beträgt ca. 2:1; die IX-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Triplets im Polygalactomannan-Molekül angeordnet. Angaben zur Molmasse des Guarans variieren mit Werten von ca. $2,2 \cdot 10^5$ – $2,2 \cdot 10^6$ g/mol in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Polysaccharids – der hohe Wert wurde an einem hochgereinigten Produkt ermittelt – signifikant und entsprechen ca. 1350–13500 Zucker-Einheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guaran unlöslich.

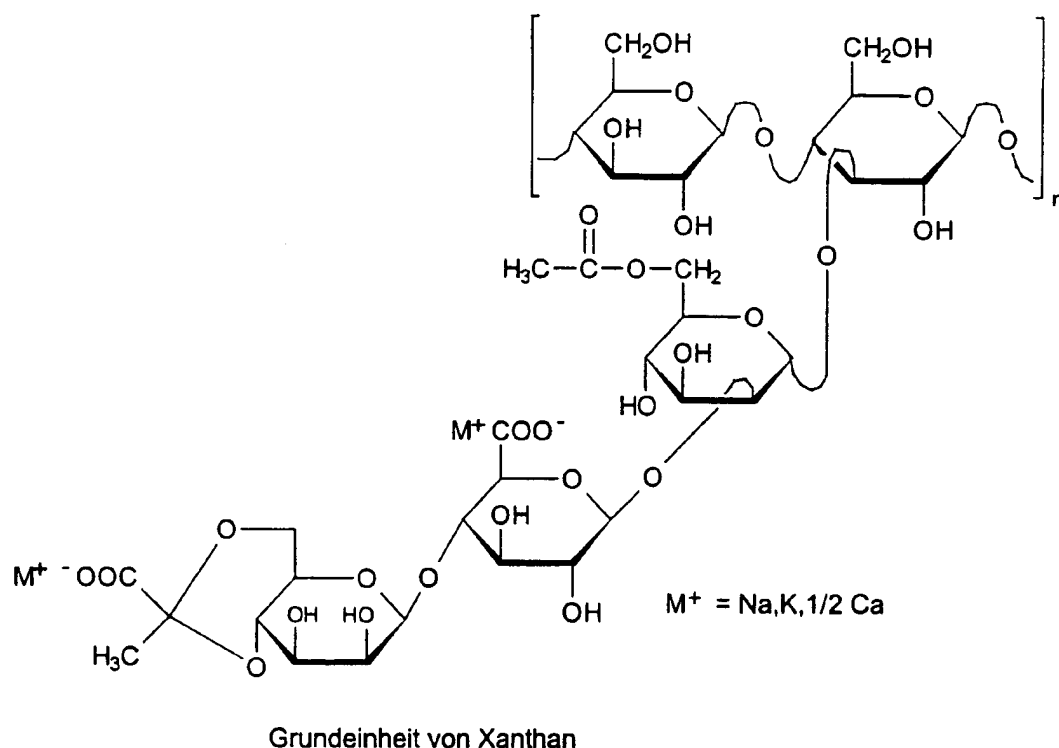
Die ebenfalls als Kapselmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- α -glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20–80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (>50%) und niedrigveresterten Pektinen (<50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Faltblattstruktur und stehen damit in der Mitte Stärke- und Cellulose-Molekülen. Ihre Makromoleküle enthalten noch etwas Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose und weisen schwach saure Eigenschaften auf.



Obst-Pektin enthält 95%, Rüben-Pektin bis 85% Galacturonsäure. Die Molmassen der verschiedenen Pektine variieren zwischen 10000 und 500000. Auch die Struktureigenschaften sind stark vom Polymerisationsgrad abhängig; so bilden z.B. die Obst-Pektine in getrocknetem Zustand asbestartige Fasern, die Flachs-Pektine dagegen feine, körnige Pulver.

Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschnitzeln hergestellt.

Auch Xanthan ist als Kapselmaterial erfindungsgemäß einsetzbar. Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Die Cellulosen und ihre Derivate wurden bereits weiter oben als Kapselinhaltsstoffe beschrieben. Selbstverständlich können auch die Kapseln aus solchen Materialien gefertigt werden. Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Kapselmaterialien eingesetzt werden.

Als nichtionische organische Kapselmaterialien geeignet sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trocken-

glucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Stärke kann als Kapselmaterial für die erfindungsgemäßen Kapseln eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung von Kapseln im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Unter den Proteinen und modifizierten Proteinen hat Gelatine als Kapselmaterial eine herausragende Bedeutung. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet.

Weitere als Kapselmaterialien einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Diese stammen insbesondere aus den Gruppen der

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether
- a4) (modifizierten) Polyvinylalkohole

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -
Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-
Copolymere

- b7) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der
 - c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der
 - d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
 - d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
 - d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
 - d4) Pfropfpolymeren aus Vinylestem, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
 - d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
 - d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:

- d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallyl-ester
- d8) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere

- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

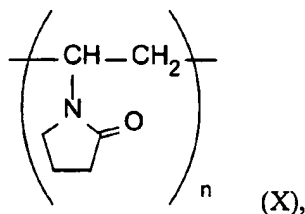
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die erfindungsgemäßen Kapseln können dabei aus einzelnen der vorstehend genannten Polymere hergestellt sein, es können aber auch Mischungen oder mehrlagige Schichtaufbauten aus den Polymeren verwendet werden. Die Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (X)

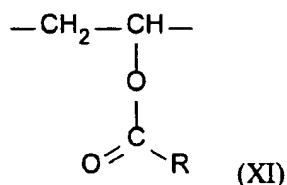


die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von

130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (XI)

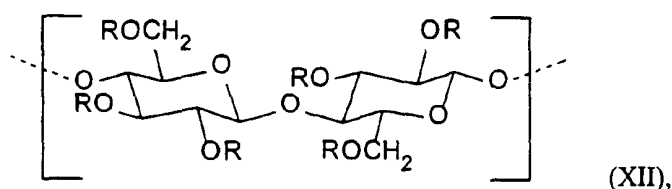


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (XII) beschreiben,

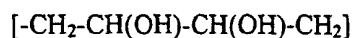


in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkali-cellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000–100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen.

men sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbarten Polymerisate. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (IV) auf:



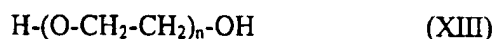
- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.

- Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

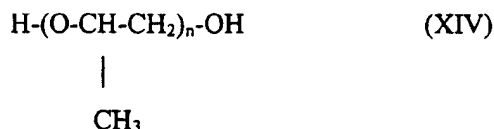
Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel XIII



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-

Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel XIV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfpfopolameren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copoymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

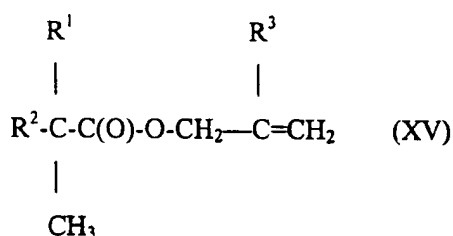
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel XV:



worin R^3 für -H oder - CH_3 , R^2 für - CH_3 oder - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und R^1 für - CH_3 oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C_{1-6} -Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylesters der Formel XV.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Als Kapselmateriale bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

Brauchbare organische Kapselmateriale sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze aber auch in freier Form einsetzbaren Polycarbonsäuren. Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere als Kapselmaterialien bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte copolymere Kapselmaterialien sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Kapselmaterialien polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Kapselmaterialien sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere, bevorzugt als Kapselmaterialien einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Kapsel als auch des eventuell vorhanden übrigen Mittels) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®] 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®] Guar und Jaguar[®] vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat[®] 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®] 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®] 734 und Gafquat[®] 755 im Handel erhältlich.

- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und
 - Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die erfindungsgemäßen Kapseln können beispielsweise in pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen, in Tensidzusammensetzungen, Wasch-, Spül-, Waschhilfs-, Reinigungs- und Textilnachbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Es ist zum Beispiel möglich, ein Wasch- und Reinigungsmittel bereitzustellen, das lediglich die erfindungsgemäßen Kapseln umfaßt, die vom Verbraucher in die Wasch- oder Spülmaschine dosiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Kapseln einem ansonsten fertig konfektionierten kosmetischen Mittel oder einem Wasch- und Reinigungsmittel zuzusetzen, um diesem einen Zusatznutzen durch die kontrollierte Freisetzung bestimmter Wirkstoffe zu verleihen.

Die Mittel, denen die erfindungsgemäßen Kapseln zugesetzt werden, können dabei flüssig, gelförmig, pastös, pulverförmig oder granular oder in Form kompakter Formkörper vorliegen, wobei der Formulierungsfreiheit kaum Grenzen gesetzt sind.

Durch den temperaturgesteuerten Freisetzungsmechanismus aus den erfindungsgemäßen kapseln kann eine kontrollierte Freisetzung der Kapselinhaltsstoffe erreicht werden, die den Produkten neue Leistungsdimensionen eröffnet.

Beispielsweise ist es möglich, die erfindungsgemäßen Kapseln einem teilchenförmigen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen zuzusetzen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Kapseln so gestaltet, daß die Freisetzung der Inhaltsstoffe erst nach einer Abkühlung des sie umgebenden Mediums (Spüllauge) initiiert wird. Bei Abkühlung tritt das die Kapsel umgebende Medium in die Kapsel ein und setzt dort eine die Kapselwand zumindest teilweise zerstörende Reaktion in Gang. Die Dauer dieses Vorgangs und damit die Zeit, die zwischen dem Abkühlen des äußeren Mediums und der Freisetzung der Aktivstoffe aus der Kapsel vergeht, kann über die Dicke der Kapselwand, über die physikalische und/oder chemische Stabilität der Kapselwand, über die Art der die Kapselwand zerstörenden Reaktion bzw. über die Aggressivität der Inhaltsstoffe gegen die Kapselwand nach Zutritt des äußeren Mediums variiert werden. So lassen sich erfindungsgemäße Kapseln herstellen, die ihre Inhaltsstoffe im Hauptspülgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine nicht freisetzen. Nach dem Hauptspülgang wird in den Zwischenspülgängen mit kaltem Wasser gespült, so daß der Eintritt des äußeren Mediums in die Kapsel erfolgt. Über eine geeignete Konfektionierung der Kapsel wird nun erreicht, daß die Aktivsubstanzen erst im Klarspülgang freigesetzt werden und hier ihre Wirkung entfalten. So können beispielsweise Klarspültenside, Acidifizierungsmittel oder Belagsinhibitoren Inhaltsstoffe der Kapsel sein, was einen Klarspüleffekt bewirkt. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die erfindungsgemäßen Kapseln beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen. Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Wird vom Verbraucher stark verunreinigtes Geschirr gespült, so muß dieser Siebeinsatz regelmäßig gereinigt werden, was aufgrund der leichten Zugänglichkeit und Herausnehmbarkeit problemlos möglich ist. Die erfindungsgemäßen Kapseln sind nun hinsichtlich ihrer Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, daß sie den

Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine auch nach dem Reinigungsgang, d.h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß sich im Klarspülgang erfindungsgemäße Kapseln in der Geschirrspülmaschine befinden, welche unter der Einwirkung des kälteren Wassers nach dem Hauptspülgang durch zumindest teilweise Zerstörung der Kapselwandung die Aktivsubstanz(en) freisetzen und den gewünschten Klarspüleffekt bringen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß die in ihnen enthaltenen erfindungsgemäßen Kapseln Teilchengrößen zwischen 1 und 20 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 15 mm und insbesondere zwischen 2 und 12 mm aufweisen.

In solchen teilchenförmigen Geschirrspülmitteln können die erfindungsgemäßen Kapseln mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so daß insgesamt ein Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen Reinigungsmittelpartikeln und Kapseln besteht. Insbesondere, wenn die erfindungsgemäßen Kapseln eingefärbt werden, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es für das Erscheinungsbild des Produkts, d.h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn die Kapseln sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels. Hier sind teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die (ohne Berücksichtigung der Kapseln) Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 300 und 2500 μm und insbesondere zwischen 400 und 2000 μm aufweisen.

Werden solche Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Kapseln und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Kapseln dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige ma-

schinelle Geschirrspülmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Völlig analog können selbstverständlich auch andere kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen oder Wasch- und Reinigungsmittel, beispielsweise Textilwaschmittel, bereitgestellt werden.

Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende Kapseln enthält, in das Dosierfach seiner Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen. Ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger maschineller Geschirrspülmittel mit Klarspüleffekt, bei dem ein an sich bekanntes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel mit erfindungsgemäßen Kapseln, welche Tenside und/oder Acidifizierungsmittel und/oder Belagsinhibitoren enthalten, vermischt wird, ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die weiter oben in diesem Beispiel beschriebene gewünschte Zurückhaltung der Kapseln in der Maschine auch bei Wasserwechseln läßt sich außer der oben genannten Vergrößerung der Kapseln auch durch eine Verkleinerung der Löcher im Siebeinsatz realisieren. Auf diese Weise kann man maschinelle Geschirrspülmittel formulieren, die eine einheitliche mittlere Teilchengröße aufweisen, welche kleiner als beispielsweise 4 bis 12 mm ist. Hierzu wird dem erfindungsgemäßen Produkt, bei dem auch die Kapseln geringere Teilchengrößen aufweisen, ein Siebeinsatz beigegeben, der den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Kit-of-parts, das ein erfindungsgemäßes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel und einen Siebeinsatz für Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt.

Wie bereits erwähnt, erlaubt die erfindungsgemäße Kombination von Mittel und Siebeinsatz die Formulierung von Mitteln, in denen auch die Kapseln geringere Teilchengrößen aufweisen. Erfindungsgemäße kits-of-parts, bei denen die Partikelgrößen des maschinellen

Geschirrspülmittels (unter Berücksichtigung der Kapseln) im Bereich von 400 bis 2500 μm , vorzugsweise von 500 bis 1600 μm und insbesondere von 600 bis 1200 μm liegen, sind dabei bevorzugt.

Um Verstopfungen des beigelegten Siebeinsatzes durch Schmutzreste zu verhindern, sollte die Maschenweite bzw. Lochgröße nicht zu klein gewählt werden. Hier sind erfindungsgemäße kits-of-parts bevorzugt, bei denen die Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes 1 bis 4 mm beträgt und die Klarspülerpartikel größer sind als diese Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes.

Das erfindungsgemäße Kit-of-parts ist nicht auf die bestimmte Form des Siebeinsatzes beschränkt, bei dem dieser den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Es ist erfindungsgemäß auch möglich und bevorzugt, dem Kit-of-parts einen Siebeinsatz beizulegen, der die Form eines Körbchens aufweist, das in bekannter Weise in die Geschirrspülmaschine – beispielsweise an den Besteckkorb - eingehängt werden kann. Auf diese Weise ersetzt ein solchermaßen ausgestalteter Siebeinsatz die Dosierkammer, d.h. der Verbraucher dosiert das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel direkt in diesen Siebeinsatz, der im Reinigungs- und Klarspülgang in der vorstehend beschriebenen Weise wirkt.

Das vorstehende Beispiel war eng an die Verhältnisse in haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen angelehnt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß sich völlig analog pulverförmige Waschmittel konfektionieren lassen, die beispielsweise Weichspülerwirkstoffe erst nach dem Hauptwaschgang aus erfindungsgemäßen Kapseln, die solche Wirkstoffe enthalten, freisetzen. Auch auf dem Gebiet der Pharmazie, der Kosmetik, der Spül- und allgemeinen Reinigungsmittel lassen sich völlig analog Mittel formulieren, die die gewünschte Aktivsubstanz aus den erfindungsgemäßen Kapseln freisetzen.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die erfindungsgemäßen Kapseln kompakten Mitteln beizugeben oder sie in diese einzufügen. So lassen sich beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellen, die eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Kapseln enthalten. Dabei kann die Befestigung der Kapseln(n) entweder am oder im Formkörper

erfolgen. Die erstgenannte Ausführungsform läßt sich beispielsweise durch das Aufkleben einer oder mehrerer Kapsel(n) auf einen in an sich bekannter Weise hergestellten Formkörper realisieren. Die letztgenannte Ausführungsform umfaßt beispielsweise das Einfügen einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Kapseln in die Kavitäten vorher hergestellter Formkörper, welche Mulden oder durchgehende Löcher aufweisen. Optisch besonders reizvoll ist dabei das Einstecken einer erfindungsgemäßen Kapsel in einen ringförmigen Formkörper.

Beispiele

Herstellung von Kapseln zum Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln

Beispiel 1

Die Unterteile von Hartgelatinesteckkapseln der Größe 000 (Volumen 1,37 ml) bzw. solche der Größe 0 (Volumen 0,68 ml) der Firma WEPA wurden mit den in der Tabelle 1 wiedergegebenen Substanzen befüllt. Anschließend wurde die Kapsel zusammengesteckt und Ober- und Unterteil wurden fest verklebt. Die Kapseln wurden mit einem basischen Polyacrylat (Eudragit® E der Fa. Röhm) überzogen, wobei eine Polymerschicht mit einer Dicke zwischen 0,2 bis 0,3 mm entstand. Die Öffnung mit einem Durchmesser von 0,5 mm wurde in das Unterteil der Kapsel mit Hilfe einer Nadel eingebracht.

Anschließend wurde die so vorbereitete Kapsel in ein Becherglas mit 20°C warmen Wasser gegeben. Das Wasser wurde auf 65°C erhitzt (Stufe I) ; die Kapsel blieb nach Erreichen der Temperatur noch 10 Minuten bei dieser Temperatur. Dann wurde die Kapsel für 5 Minuten in 35°C Wasser (Stufe II) gegeben, welches anschließend wieder auf 65°C (Stufe III) erhitzt wurde. Dieser Versuchsablauf simuliert den Temperatur-Zeit-Ablauf einer Universalprogramms bei 65°C einer Geschirrspülmaschine.

Die Inhaltsstoffe der einzelnen Kapseln, das Kapselgewicht während des Ablaufs und am Ende des Versuchs sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Kapselfüllung	Füllmenge [g]	Kapselgewicht			
		zu Be- ginn	Stufe I	Stufe II	Stufe III
Polytergent [®] 1	1,4	1,72	1,65	1,10	-
Polytergent [®] 1 (70 %); Citronensäureanhydrid/ Soda (30 %)	0,7	0,90	?	0,55	-
Polytergent [®] 1 (70 %) PEG 1550 ² (15%) Citro- nensäureanhydrid/ Soda (15 %)	0,7	0,95	0,80	0,4	-

Citronensäureanhydrid und Soda wurden im Gewichtsverhältnis 1:1 eingesetzt

- 1 Polytergent[®] SLF-18 B 45: Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer (Alkoholalkoxylat der Firma Olin Chemicals, Erweichungspunkt 25-45°C)
- 2 Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1550

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden Hartgelatinsteckkapseln der Größe 000 (Volumen 1,37 ml), der Firma WEPA wie folgt weiterbehandelt: Das Unterteil der Kapseln wurde zunächst mit 80 – 100 mg Polyethylenglycol (PEG 3000) vorpräpariert, wobei eine Innenbeschichtung im Bereich des Kapselendes aufgetragen wurde. Anschließend wurde das Kapselunterteil mit folgender Zusammensetzung befüllt:

Inhaltsstoff	Menge [Gew.-%]
Polytergent [®] SLF18 B45	74,8
Amidosulfonsäure	14,0
Cetylstearylalkohol	11,2

Die Füllmenge der Kapseln betrug 1,3 g. Nach dem Zusammenstecken der Kapsel betrug das Restvolumen der in der Kapsel eingeschlossenen Luft 10% des Gesamtvolumens.

Auf die Kapseln wurden anschließend verschiedene Überzüge aufgebracht, deren Zusammensetzung in Gew.-% in folgender Tabelle angegeben ist.

Inhaltsstoff	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3
Eudragit® E	100,0	73,0	-
Vitacel® P 290	-	27,0	53,0
Eudragit® S 12,5 P	-	-	47,0

Folgende Kapseln wurden hergestellt:

Typ 1: 0,25 mm Auftrag aus Rezeptur 2

Typ 2: 0,04 mm Auftrag aus Rezeptur 1, anschließend 0,15 mm Auftrag aus Rezeptur 3

Die Kapseln wurden anschließend mit einem Loch (Durchmesser 0,5 mm) am Kapselende versehen).

Die auf diese Weise hergestellten Kapseln wurden jeweils in einem 55°C- und einem 65°C-Programm handelsüblicher Geschirrspülmaschinen (Bosch S 712, Miele G 590) zusammen mit einem tablettenförmigen Reinigungsmittel angewendet. Der Klarspültank der Maschinen wurde vor den Versuchen entleert, so daß auftretende Klarspüleffekte durch die erfindungsgemäßen Kapseln bewirkt werden.

Eine Beobachtung über die Laufzeit der unterschiedlichen Programme ergab, daß sich die Kapseln vom Typ 1 und vom Typ 2 während des Reinigungsgangs und des Zwischenspülens visuell nicht veränderten. Während des Klarspülgangs trat eine Zersetzung der Kapseln und eine Freisetzung der Inhaltsstoffe auf.

Die Klarspüleffekte an Gläsern, Tellern und Töpfen waren bei allen Versuchen mindestens genauso ausgeprägt wie bei Vergleichsversuchen mit üblicher Klarspülerdosierung über die Automatik der Maschine.

Patentansprüche

1. Kapsel für die kontrollierte Freisetzung von Aktivsubstanz, enthaltend
(A) eine Substanz, die geeignet ist, durch Reaktion mit dem Kapselmaterial und/oder mit einer weiteren Substanz, die Kapselwand zu zerstören,
(B) ein Gas, das unter Lagerbedingungen nicht mit den in der Kapsel enthaltenen Inhaltsstoffen reagiert,
(C) Aktivsubstanz, wobei die Kapselwandung eine Öffnung zum Austritt der darin enthaltenen Komponenten aufweist.
2. Kapsel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Material für die Kapselwandung ein säurelösliches, alkalilösliches oder wasserlösliches Polymer oder ein bei höheren Temperaturen erweichendes Polymer eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Öffnung in der Kapselwandung eine Größe bis zu 1 mm aufweist.
4. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** Komponente A ausgewählt ist aus kristallinen Säuren und/oder Basen, aus Komponenten beziehungsweise Gemischen, die in Reaktion mit Wasser ein Gas bilden und/oder in Wasser quellbare Substanzen.
5. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas ausgewählt ist aus Luft, N₂, O₂, CO₂.
6. Verwendung der Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in maschinellen Reinigungszusammensetzungen zur Reinigung von Textilien und harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr.
7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aktivsubstanz ausgewählt ist aus Klarspültensiden, Textilbehandlungsmittel (Weichspülern), En-

zymen, Bleichmitteln, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, und/oder optischen Aufhellern.

8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Klarspültenside ausgewählt sind aus nichtionischen Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether, Mischether und/oder Hydroxyalkylpolyethylenglycolether.
9. Verwendung der Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Verabreichung von kosmetischen oder pharmazeutischen Wirkstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.

PCT/EP 00/05996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/02 C11D3/20 C11D3/22 C11D3/10
C11D3/386 A61K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 675 174 A (ECKENHOFF JAMES B) 23 June 1987 (1987-06-23) claims 1-24 figures column 3, line 20 -column 5, line 51 column 9, line 21 - line 63 column 10, line 34 -column 11, line 46 ---	1-5,9
A	US 5 429 822 A (GRESSER JOSEPH D ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-5 figure 1 column 3, line 27 -column 4, line 18 column 4, line 62 -column 5, line 14 ---	1-5,9
A	US 5 441 660 A (TSAUR LIANG S ET AL) 15 August 1995 (1995-08-15) claims --- -/--	1,2,6,7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2000

Date of mailing of the international search report

20/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/05996

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 207 777 A (UNILEVER) 7 October 1970 (1970-10-07) claims examples page 2, line 75 -page 3, line 79 -----</p>	1,2,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 00/05996

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4675174	A	23-06-1987	AU 585046 B	08-06-1989
			AU 6093886 A	19-02-1987
			BE 905270 A	01-12-1986
			BR 8603860 A	24-03-1987
			CA 1254098 A	16-05-1989
			DE 3626415 A	26-02-1987
			ES 556553 D	16-10-1987
			ES 8800032 A	01-01-1988
			FR 2586190 A	20-02-1987
			GB 2178958 A, B	25-02-1987
			IT 1195823 B	27-10-1988
			JP 1873168 C	26-09-1994
			JP 5086228 B	10-12-1993
			JP 62044248 A	26-02-1987
			NL 8602002 A	16-03-1987
			NZ 217092 A	30-06-1988
			ZA 8606090 A	25-03-1987
US 5429822	A	04-07-1995	EP 0641219 A	08-03-1995
			WO 9317704 A	16-09-1993
US 5441660	A	15-08-1995	BR 9404433 A	20-06-1995
			DE 69424506 D	21-06-2000
			DE 69424506 T	14-09-2000
			EP 0653485 A	17-05-1995
			ES 2147217 T	01-09-2000
GB 1207777	A	07-10-1970	AT 295706 B	15-12-1971
			BE 730711 A	29-09-1969
			CH 511938 A	31-08-1971
			DE 1915276 A	13-08-1970
			FR 2005103 A	05-12-1969
			IT 862247 A	
			LU 55801 A	22-10-1969
			NL 6904622 A	01-10-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/02 C11D3/20 C11D3/22 C11D3/10
C11D3/386 A61K9/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 675 174 A (ECKENHOFF JAMES B) 23. Juni 1987 (1987-06-23) Ansprüche 1-24 Abbildungen Spalte 3, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 51 Spalte 9, Zeile 21 - Zeile 63 Spalte 10, Zeile 34 - Spalte 11, Zeile 46 ---	1-5,9
A	US 5 429 822 A (GRESSER JOSEPH D ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-5 Abbildung 1 Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 18 Spalte 4, Zeile 62 - Spalte 5, Zeile 14 ---	1-5,9
A	US 5 441 660 A (TSAUR LIANG S ET AL) 15. August 1995 (1995-08-15) Ansprüche ---	1,2,6,7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Anmeld. Zeichen

PCT/EP 00/05996

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 1 207 777 A (UNILEVER)</p> <p>7. Oktober 1970 (1970-10-07)</p> <p>Ansprüche</p> <p>Beispiele</p> <p>Seite 2, Zeile 75 -Seite 3, Zeile 79</p> <p>-----</p>	1,2,6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05996

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4675174 A	23-06-1987	AU 585046 B	08-06-1989
		AU 6093886 A	19-02-1987
		BE 905270 A	01-12-1986
		BR 8603860 A	24-03-1987
		CA 1254098 A	16-05-1989
		DE 3626415 A	26-02-1987
		ES 556553 D	16-10-1987
		ES 8800032 A	01-01-1988
		FR 2586190 A	20-02-1987
		GB 2178958 A, B	25-02-1987
		IT 1195823 B	27-10-1988
		JP 1873168 C	26-09-1994
		JP 5086228 B	10-12-1993
		JP 62044248 A	26-02-1987
		NL 8602002 A	16-03-1987
		NZ 217092 A	30-06-1988
		ZA 8606090 A	25-03-1987
US 5429822 A	04-07-1995	EP 0641219 A	08-03-1995
		WO 9317704 A	16-09-1993
US 5441660 A	15-08-1995	BR 9404433 A	20-06-1995
		DE 69424506 D	21-06-2000
		DE 69424506 T	14-09-2000
		EP 0653485 A	17-05-1995
		ES 2147217 T	01-09-2000
GB 1207777 A	07-10-1970	AT 295706 B	15-12-1971
		BE 730711 A	29-09-1969
		CH 511938 A	31-08-1971
		DE 1915276 A	13-08-1970
		FR 2005103 A	05-12-1969
		IT 862247 A	
		LU 55801 A	22-10-1969
		NL 6904622 A	01-10-1969

